



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 04.05.79 (21) 2788379/29-33.

с присоединением заявки № -

(23) Приоритет -

Опубликовано 23.04.81, Бюллетень № 15

Дата опубликования описания 23.04.81

(11) 823331

(51) М. Кл.³

С 03 С 17/245

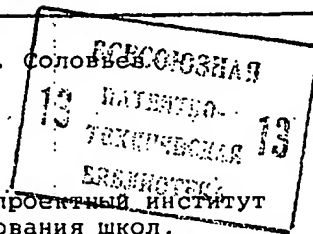
(53) УДК 666.1.056
(088.8)

(72) Авторы
изобретения

В. И. Геращенко, Л. И. Колчанова, С. П. Соловьев
и М. В. Паничкин

(71) Заявитель

Центральный научно-исследовательский и проектный институт
типового и экспериментального проектирования школ,
дошкольных учреждений, средних и высших учебных заведений



(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДЕКОРАТИВНОГО ПОКРЫТИЯ
ЗОЛОТИСТОГО ЦВЕТА

1

Изобретение относится к декоративной отделке фарфора, керамики, стекла, ситалла, шлакоситалла, стекловидных эмалей и других диэлектриков и изделий из них для придания им цвета и блеска золота, стойкости к кислотам и щелочам, к температурным, абразивным и атмосферным воздействиям, солнечной радиации и т.д.

Изобретение может быть использовано при производстве фарфора и керамики в стекольном производстве и других областях народного хозяйства для отделки поверхности под золото с целью повышения декоративности изделий, а также снижения стоимости покрытий и замены золота в традиционных областях его применения в качестве декоративного покрытия.

Известен способ получения золотого покрытия из водного раствора солей золота с последующим его восстановлением из соли гидролизом или восстановителями [1].

Недостатком способа является дефицитность и высокая стоимость золота, что в значительной степени ограничивает его применение. Низкая устойчивость золотых покрытий к истиранию, разрушение изделий и покры-

2

тий в процессе их эксплуатации приводят к безвозвратным потерям драгоценного металла.

Золото, обладающее неповторимыми декоративными качествами, практически полностью исключено из архитектурно-строительной практики, ограничен выпуск высокохудожественных изделий из фарфора, стекла и других материалов, для декорирования которых используется золото.

Наиболее близким к предлагаемому по технической сущности и достигаемому результату является способ получения декоративного покрытия, в том числе золотистого цвета, заключающийся в том, что на основание наносится тонкое однородное покрытие 500-10000 Å, предпочтительно 2000-6000 Å, образованное, по крайней мере, одним металлом с несколькими валентностями (Fe, Co, Mo, Cu, Cr) и окислами этого металла, причем блеск покрытию придают последующей термической обработкой при 200-1000°C. При этом, например, пленка Fe₂O₃ дает различные оттенки, также и золотистый, придающие покрытию внешний вид, который можно сравнить с глазурью на основе драгоценных металлов [2].

Недостатком этого способа является невысокая износостойкость покрытия и наличие источника высоких температур.

Цель изобретения - повышение износостойкости покрытия и адгезии покрытий к поверхности диэлектрика.

Поставленная цель достигается тем, что в способе получения декоративного получения декоративного покрытия золотистого цвета путем нанесения на поверхность диэлектриков слоя металла и последующего его окисления, наносят слой титана, тантала, ниобия, вольфрама или кремния, а окисление ведут электролизом в 0,01-0,1 М водном растворе соли или кислоты при напряжении 30-50 В до толщины окисного слоя 800-1550 Å.

Для повышения адгезии целесообразно наносить катодным распылением подслоя из смеси наносимого металла и его окисла толщиной 150-300 Å.

В определенном диапазоне толщин (400-1550 Å) покрытие приобретает цвет золота, который в сочетании с металлическим блеском создает эффект золотого покрытия.

Покрытие имеет хорошую адгезию со стеклом, керамикой, фарфором, ситаллом, шлакоситаллом, стеклоэмалью и другими диэлектриками. Покрытие имеет высокую стойкость к воздействиям щелочей, органических и неорганических кислот, влаги и газам, светостойко, по спектральным характеристикам максимально приближается к характеристикам золота, отражает значительную часть лучистой энергии в инфракрасной части спектра, устойчиво к истиранию, механическим, температурным и атмосферным воздействиям. Покрытия на основе титана, тантала, ниобия и кремния нетоксичны и могут использоваться при производстве изделий, имеющих при эксплуатации непосредственный контакт с человеком и продуктами питания.

Предлагаемое покрытие хорошо наносится на плоские, рельефные и объемные изделия, имеющие глянцевую, полированную, матовую поверхность, полученную травлением, пескоструйной обработкой или шлифованием, а также "кованую" и узорчатую с различной высотой и крупностью рельефа.

Покрытие имеет следующие свойства:

Твердость по шкале МООСа	7
Оптическая проницаемость окисной пленки	2,3
Реакция на щелочи	Отсутствует
Реакция на кислоты	Отсутствует, кроме HF

Спектральные характеристики идентичны характеристикам золота в диапазоне видимого света с λ от 500 до 750 нм.

В примерах конкретно приведено выполнение способа получения декоративного покрытия.

Пример 1. На стеклянную пластину толщиной 5 мм, предварительно отмытую в растворе перекиси водорода с водой в отношении 1:3 при pH = 6, просушенную при 120°C в течение 30 мин, методом катодного распыления наносится пленка ниобия, толщиной порядка 820 Å. Металлическая пленка (ниобий) наносится по подслою толщиной 150 Å, полученному в едином цикле получения металлической пленки на ранней стадии ее осаждения. Для получения подслоя при давлении $1-1,5 \cdot 10^{-2}$ тор остаточной атмосферы на катод подается переменное несимметричное высокое напряжение, обратная полуволна которого равна половине основного значения напряжения. Этот процесс ведется до самозатухания катодного разряда за счет повышения вакуума. При вакууме $1 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-3}$ тор производится напуск аргона, являющегося рабочим газом для катодного процесса. При давлении $5 \cdot 10^{-3}$ тор подается напряжение на катод 3 кВ в течение 15 мин, после этого процесс прекращается. В камеру напускается аргон до давления 1 атм и она остывает до 40-60°C. Затем камера открывается и извлекаются образцы. Металлизированные образцы подвергаются оксидированию в электролизной ванне. При толщине пленки ниобия 820-850 Å образцы не прозрачны. При оксидировании в электролизной ванне, электролитом которой является децисантинормальный раствор поваренной соли в воде, напряжение на оксидируемой пленке ниобия, служившей анодом, повышается до 35 В. При этом на пленке ниобия происходит наращивание окисной пленки до толщины порядка 800 Å. При оксидировании поддерживается удельная плотность тока 1 мА/см². Окисная пленка за счет интерференции окрашивается в светло-желтый цвет, что в сочетании с блеском металлического слоя дает эффект светложелтого золота. При рассматривании образца на просвет стекло приобретает полупрозрачность (дымчатость). Эффект полупрозрачности возникает за счет перехода части металла пленки в окисел. При этом толщина ее уменьшается и пленка металла становится оптически проницаемой в видимой части спектра.

Пример 2. На стеклянные (гладкую и рельефную) пластины, предварительно подготовленные как в примере 1, наносится пленка титана

толщиной 8000 Å по подслою из смеси окисла титана с титаном толщиной 250 Å. При нанесении металлической пленки подают на катод напряжение 5 кВ в течение 30 мин. Далее процесс идет как в примере 1.

При толщине титана 8000 Å при оксидировании в электролизной ванне на пленке титана, служащей анодом, напряжение повышается до 45 В, при этом на пленке титана происходит наращивание окисной пленки до толщины порядка 1300 Å. При оксидировании поддерживается удельная плотность тока 1 мА/см². Окисная пленка за счет интерференции окрашивается в интенсивный желтый цвет. Образцы с гладкой поверхностью имеют плотное равномерное "золотое" покрытие. При нанесении таких покрытий на узорчатые образцы с высотой рельефа более 1,5 мм при оксидировании на возвышенных точках рельефа происходит полный переход металла в окисел, что определяется высокой удельной плотностью тока на поднятых участках рельефа. При этом остается некоторое просвечивание в отдельных участках рельефа. На образцах с рельефом 1-1,5 мм просвечивания не возникает.

Пример 3. На стеклянную пластину толщиной 6 мм с высотой узора более 1,5 мм наносят слой тантала толщиной 13000 Å по подслою из смеси тантала толщиной 250 Å. При нанесении металлической пленки подают на катод напряжение 5 кВ в течение 45 мин. Далее процесс проводится по примеру 1.

При толщине пленки тантала 12000 Å при оксидировании в электролизной ванне на пленке тантала, служащей анодом, напряжение повышается до 50 В. При этом на пленке тантала происходит наращивание окисной пленки до толщины порядка 1530 Å. При оксидировании поддерживается удельная плотность тока 1 мА/см².

Окисная пленка за счет интерференции окрашивается в желтый цвет с красноватым оттенком, что в сочетании с металлическим блеском ниже

расположенного слоя тантала дает эффект золотого покрытия с пурпуровым оттенком. Просветов в покрытии не образуется.

Необходимость нанесения подслоя смеси металла и окисла металла вызвана тем, что без подслоя или с подслоем толщиной до 150 Å не обеспечивается необходимая адгезия металлической пленки к стеклу.

При оксидировании это приводит к срыву металлической пленки с основы в результате возникновения напряжений, вызванных образованием окисной пленки.

При нанесении тонких металлических пленок 800-1000 Å наносится подслой толщиной порядка 150 Å. Толщина подслоя 150-300 Å является оптимальной для более толстых пленок и может колебаться в этом диапазоне. Толщина слоя более 300 Å является некритичной, но целесообразна.

Формула изобретения

1. Способ получения декоративного покрытия золотистого цвета путем нанесения на поверхность диэлектриков слоя металла и последующего окисления его, отличающийся тем, что, с целью повышения износостойкости покрытия, наносят слой титана, тантала, ниобия, вольфрама или кремния, а окисление ведут электролизом в 0,01-0,1 М водном растворе соли или кислоты при напряжении 30-50 В до толщины окисного слоя 800-1550 Å.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что, с целью повышения адгезии покрытия к поверхности диэлектрика, предварительно наносят катодным распылением подслоя из смеси наносимого металла и его окисла толщиной 150-300 Å.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе.

1. Патент Франции № 1399847, кл. С 03, С 1965.
2. Патент Франции № 2127730, кл. В 44 D 5/00, 1972.

Составитель Г. Буровцева.

Редактор В. Иванова Техред М. Коштура Корректор Ю. Макаренко

Заказ 1992/28

Тираж 520

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4